

10/521019  
Rec'd PCT/PTO 12 JAN 2005  
PCT/JP 03/08962

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

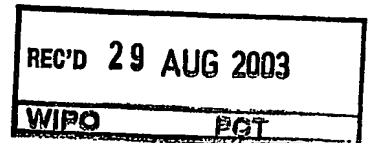
15.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月16日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-206448  
[ST. 10/C]: [JP2002-206448]



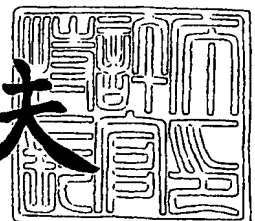
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社資生堂

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065502

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSHI428

【提出日】 平成14年 7月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂  
リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 三浦 由将

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂  
リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 浅井 歩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂  
リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 友政 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000001959

【氏名又は名称】 株式会社資生堂

【代理人】

【識別番号】 100103160

【弁理士】

【氏名又は名称】 志村 光春

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061920

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908788

【プルーフの要否】 要

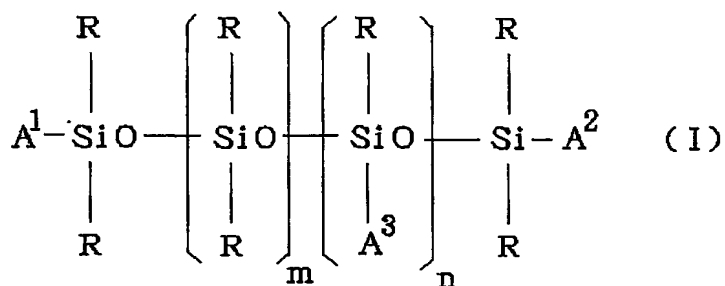
【書類名】 明細書

【発明の名称】 粉末含有水中油型乳化組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】疎水性粉末粒子、下記式 (I) で表されるポリエーテル変性シリコン、および、イオン性水溶性高分子化合物を含有する、水中油型乳化組成物。

【化 1】



〔式中、 $A^1$ 、 $A^2$  および、 $n$  個の  $A^3$  は、同一でも異なってもよく、メチル基、フェニル基、または、

一般式  $-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_2H_6O)_bR'$

〔式中、 $R'$  は、水素原子、アシル基、または、炭素原子数 1～4 のアルキル基であり、 $a$  と  $b$  は、同一でも異なってもよい、5～50 の整数である〕で表されるポリオキシアルキレン基であり、かつ、ポリエーテル変性シリコン (I) 1 分子中、 $A^1$ 、 $A^2$  および、 $n$  個の  $A^3$  のうち、少なくとも 1 個は、このポリオキシアルキレン基であり、

$R$  は、メチル基、または、フェニル基であり、 $m$  は、200～600 の整数、 $n$  は、1～40 の整数である〕

【請求項 2】さらに、シリコン油を含有する、請求項 1 記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 3】疎水性粉末粒子、および、ポリエーテル変性シリコン (I) が、実質的に油相に含有される、請求項 1 または 2 記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 4】疎水性粉末粒子、ポリエーテル変性シリコン (I)、および、シリコン油が、実質的に油相に含有される、請求項 3 記載の水中油型乳化組成物。

物。

【請求項5】イオン性水溶性高分子化合物が、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、および／または、アクリル酸／アクリル酸アルキルコポリマーである、請求項1～4のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項6】疎水性粉末粒子が、疎水化処理が施された、下記の群からなる素材の粉末粒子の1種または2種以上である、請求項1～5のいずれかに記載の水中油型乳化組成物：

酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、真珠光沢顔料、タルク、および、これらを用いた複合粉末からなる群の素材。

【請求項7】美白剤、肌荒れ改善剤、および／または、抗しわ剤を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項8】水中油型乳化組成物が、外用組成物である、請求項1～7のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、化粧品等の外用組成物として用いることが好適な、水中油型乳化組成物に関する発明である。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

カルボキシビニルポリマーやアルキル変性カルボキシビニルポリマー等のイオン性水溶性高分子化合物は、イオン同士の反発により増粘するため、少量であっても高粘度とすることが可能である。そのため、イオン性水溶性高分子化合物を、増粘剤として用いることによって、高分子特有のべたつきや、ぬめりを抑制しつつ、粘度を広範囲に設定することが可能であり、さらに、イオン性水溶性高分子化合物に特有のチキソトロピー性により、水々しい使用感覚を使用者に与えることが可能である。

## 【0003】

このため、イオン性水溶性高分子化合物は、化粧品原料、特に、水系化粧料や水中油型乳化化粧料等の水相増粘剤として、汎用されている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

このように、イオン性水溶性高分子化合物は、増粘剤として優れた特性を有している一方で、他の配合成分のイオン性基や、イオン性物質、との接触による相互作用により、被添加組成物の粘度を適切にコントロールすることが困難になる場合も認められる。

## 【0005】

例えば、一般に顔料として用いられる酸化チタン粉末粒子は、通常は、表面が、アルミナや酸化亜鉛等で改質されているため、イオン性水溶性高分子化合物で増粘した水相に添加すると、改質剤由来のイオンとイオン性水溶性高分子化合物の相互作用により、全体的または局所的な粘度の低下や上昇が認められたり、粉末粒子の凝集が生じる等、イオン性水溶性高分子化合物による本来の増粘による水々しい感触と酸化チタン粉末による本来の効果を、安定性を保ちながら提供することが困難であった。

## 【0006】

これを解決する手段として、酸化チタン等の粉末粒子に、フッ素処理等の疎水化処理を施し、イオン同士の相互作用を抑制する試みがなされてきたが、たとえば、水中油型乳化組成物の製造過程において、疎水化処理粉末粒子を油相に分散させた場合であっても、経時による水相へのイオンの溶出は抑制しきれず、やはり、十分に安定性が良好な組成物を得ることは困難であった。

## 【0007】

また、添加する物質由来のイオンの影響を受けない水溶性高分子化合物として、例えば、多糖類やその誘導体も用いられているが、これらの水溶性高分子化合物により、ある程度の粘度を確保するためには、添加量を多くする必要がある。そのため、多糖類等を少量のみ用いる場合は、被添加組成物は、ごく低粘度に止まり、高粘度を実現するために、多糖類等を大量に配合した場合には、ぬめり、

べたつき、さらには、高分子のよれ、が生じる等、感触の良好な被添加組成物を提供することは困難であった。

【0008】

本発明が解決すべき課題は、粉末粒子を添加するイオン性水溶性高分子化合物を用いた水中油型乳化組成物において、経時的に安定に、イオン性水溶性高分子化合物による増粘本来の水々しい感触と、粉末粒子本来の効果を発揮させるための手段を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

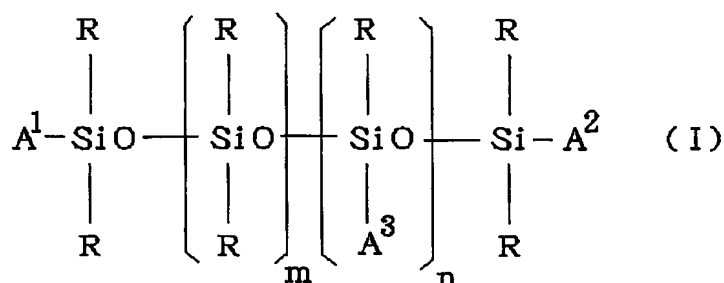
本発明者らは、この課題を解決するために、鋭意検討を重ねた。その結果、添加する粉末粒子を疎水性粉末粒子とした上で、特定のポリエーテル変性シリコーンを用いて、水中油型のエマルションを形成させることにより、疎水性粉末粒子を、その溶出成分を含めて、油相中に長時間止め、所望する水中油型乳化組成物を提供することが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、疎水性粉末粒子、下記式（I）で表されるポリエーテル変性シリコーン、および、イオン性水溶性高分子化合物を含有する、水中油型乳化組成物（以下、本乳化組成物ともいう）を提供する発明である。

【0011】

【化2】



【0012】

〔式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$  および、 $n$ 個の $\text{A}^3$  は、同一でも異なってもよく、メチル基、フェニル基、または、

一般式  $-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_2H_6O)_bR'$

(式中、 $R'$  は、水素原子、アシル基、または、炭素原子数 1～4 のアルキル基であり、 $a$  と  $b$  は、同一でも異なってもよい、5～50 の整数である) で表されるポリオキシアルキレン基であり、かつ、ポリエーテル変性シリコーン (I) 1 分子中、 $A^1$ 、 $A^2$  および、 $n$  個の  $A^3$  のうち、少なくとも 1 個は、このポリオキシアルキレン基であり、

$R$  は、メチル基、または、フェニル基であり、 $m$  は、200～600 の整数、 $n$  は、1～40 の整数である]

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本乳化組成物に含有させる疎水性粉末粒子は、水との相互作用が小さく、水との親和性が小さい粉末粒子であり、通常は、親油性の粉末粒子である。疎水性粉末粒子は、本来的に疎水性の素材の粉末粒子、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ミリスチン酸亜鉛等の金属石鹸末であってもよい。また、親水性または疎水性の粉末粒子を基素材として、これに疎水化処理を施した粉末粒子であってもよい。

#### 【0014】

このような、基素材としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、真珠光沢顔料 (雲母チタン、オキシ塩化ビスマス等)、タルク等が挙げられる。また、これらの素材を用いた粉末粒子の複合粉末粒子、あるいは、これらの粉末粒子と、ナイロン粒子、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、シリカ、シリコーン樹脂、結晶セルロース等の粉末との複合粉末粒子も、本発明に用いることができる。これらの複合粉末が、本来的に疎水性である場合に、これを本乳化組成物中に、そのまま含有させる、あるいは、本来的に親水性である場合には、単独素材の親水性粉末粒子と同様に、疎水化処理を施して、本乳化組成物に含有させることも可能である。



## 【0015】

これらの粉末粒子を基素材として行う疎水化処理としては、例えば、シリコーン処理（メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーンオイル；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルシラン；トリフルオロメチルエチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルシラン等による処理）、脂肪酸処理（パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、ロジン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等による処理）、脂肪酸石鹸処理（ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸等による処理）、脂肪酸エステル処理（デキストリン脂肪酸エステル、コレステロール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、デンプン脂肪酸エステル等による処理）等が挙げられる。これらの疎水化処理は、常法に従って行うことができる。これらの疎水化処理の中でも、粉末粒子に高い安定性を付与可能である等の点から、シリコーン処理が好適である。

## 【0016】

なお、疎水性粉体粒子の形状や大きさは、特に限定されず、形状は、例えば、球状、板状、花びら状等の形状を採ることが可能であるが、球状粒子を選択することで、光の反射を利用した、しわ隠し用や、肌荒れ改善用の外用組成物として用いることも、好適な態様となる。この場合、後述する抗しわ剤や、肌荒れ改善剤を、本乳化組成物に含有することで、しわ隠しや、肌荒れ改善の即効感と、長期的なしわや、肌荒れの改善効果を図ることが可能な組成物とすることができる。さらに、球状粉末を選択すると、一般的に、本乳化組成物における、塗りむらを、一層抑制することができる。疎水性粉体粒子の大きさは、平均粒子径が、球状粒子換算で、2nm～30μm程度まで、自由に選択することができる。美白、しわ隠しの即効感を向上させるには、組み合わせる粉末の種類によっても好適な粒径が異なるが、一般には、5nm～10μm程度が好ましい。

## 【0017】

本乳化組成物における、疎水性粉体粒子の含有量は、本乳化組成物の具体的な形態や用途、さらには、粉体粒子の種類等に応じて、適宜選択することが可能であり、特に限定されるべきものではないが、通常、組成物に対して0.01～20.0質量%が好適であり、同0.1～10.0質量%が特に好適である。この含有量が組成物に対して0.01質量%未満では、乳化組成物において粉体粒子を含有させたことによる効果が十分に発揮されないことが傾向が認められ、同20.0質量%を超えると、粉体の過剰配合により、乳化組成物において、きしみ感、よれ、べたつきが生ずる等、使用性に問題が生ずる傾向が認められる。

#### 【0018】

本乳化組成物において用いられる、ポリエーテル変性シリコーン（I）は、上述した通りであるが、さらに、詳細に述べると、

ポリエーテル変性シリコーン（I）1分子における、 $A^1$ 、 $A^2$ 、および、 $n$ 個の $A^3$ のうち、少なくとも1個が採り得るポリオキシアルキレン基

$-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_2H_6O)_bR'$ 、の $R'$ が採り得るアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基等が挙げられる。

#### 【0019】

さらに、 $R'$ が採り得る、炭素原子数が1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基を挙げることができる。

#### 【0020】

また、結合数 $a$ または $b$ が、5未満であると、ポリエーテル変性シリコーンの添加による、本乳化組成物の経時的な安定性が十分でなく、50を超えると、本乳化組成物にべたつきが生じやすい傾向が認められる。

#### 【0021】

また、ポリエーテル変性シリコーン（I）における、このポリオキシアルキレン基の含有量は、ポリエーテル変性シリコーン（I）に対して20～70質量%（20質量%は含まない）であることが好ましい。このポリオキシアルキレン基の含有量が、20質量%以下の場合には、ポリエーテル変性シリコーン（I）を

含有させることによる本乳化組成物の経時的安定性が十分でなく、70質量%を超えると、本乳化組成物の油相における相溶性が低下する傾向が認められる。

#### 【0022】

また、ポリエーテル変性シリコーン (I) における結合数  $m$  は、好ましくは 200～600 の整数であり、 $n$  は、1～40 の整数である。 $m$  が、200 未満であるか、または、 $n$  が 0 である場合には、ポリエーテル変性シリコーンの添加による本乳化組成物の経時的な安定性が十分でなく、 $m$  が 600 を超えるか、または、 $n$  が 40 を超える場合は、本乳化組成物にべたつきが生じる傾向が認められる。

#### 【0023】

ポリエーテル変性シリコーン (I) の分子量は、特に限定されず、また、その粘度も特に限定されないが、分子量については、好適には 45000～100000、特に好適には、50000～80000 の範囲であり、粘度については、ポリエーテル変性シリコーン (I) を、オクタメチルテトラシロキサン の 50 質量% 溶液としたとき、1000～100000 c s t (25℃下) の範囲であることが好適である。このようなポリエーテル変性シリコーンは、ゲル化剤として知られており、例えば、特開平 5-311076 号公報等に記載されている。

#### 【0024】

本乳化組成物における、ポリエーテル変性シリコーン (I) の含有量は、組成物に対して 0.01～5.0 質量% が好適であり、同 0.05～3.0 質量% が、特に好適である。この含有量が、組成物に対して 0.01 質量% 未満であると、本乳化組成物に、十分な経時的安定性を付与することが困難となり、同 5.0 質量% を超えると、乳化組成物に、高分子特有のべたつきが生じたり、乳化能が低下する傾向が認められる。

#### 【0025】

イオン性水溶性高分子化合物は、アルカリ剤または酸剤で中和することによってゲルを形成する、水溶性アルカリ増粘型ポリマーまたは水溶性酸増粘型ポリマーである。本発明において用いるイオン性水溶性高分子化合物は、水溶性アルカリ増粘型ポリマーが好適であり、具体的には、カルボキシビニルポリマー、アル

キル変性カルボキシビニルポリマー、アクリル酸／アクリル酸アルキルコポリマー等、さらには、これらのポリマーの塩類を挙げることが可能である。本乳化組成物においては、イオン性水溶性高分子化合物の1種または2種以上を、含有させることができる。

#### 【0026】

なお、水溶性アルカリ増粘型ポリマーまたは水溶性酸増粘型ポリマーを、増粘させるために用いるアルカリ剤または酸剤は、特に限定されず、例えば、アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、L-アルギニン等の無機または有機塩基を挙げることが可能であり、酸剤としては、各種の有機酸や無機酸を用いることができる。

#### 【0027】

本乳化組成物における、イオン性水溶性高分子化合物の含有量は、好適には、組成物に対して0.01～2.0質量%であり、特に好適には、同0.01～1.0質量%である。このイオン性水溶性高分子化合物の含有量が、組成物に対して0.01質量%未満であると、所望する増粘効果を発揮させることが困難となり、同2.0質量%を超えると、乳化組成物に、ぬめりやべたつきが認められ、感触評価が低下する傾向があり、さらに、塗布時に、過剰の高分子によるよれが認められる傾向がある。

#### 【0028】

本乳化組成物には、シリコーン油を含有させることで、ポリエーテル変性シリコーン（I）の分散性と溶解性を向上させ、べたつきを、さらに抑制することが可能となる。

#### 【0029】

シリコーン油は、通常、化粧料等の外用組成物において用いられ得るシリコーン油であれば、特に限定されず、例えば、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、メチルポリシクロシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチル（POE）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチル（POE）シロキサンメチル（POP）シロキサン共重合体

、メチルポリシロキサンエマルジョン、高重合メチルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチル（POP）シロキサン共重合体、テトラデカメチルヘキサシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルセチルオキシシロキサン共重合体等を挙げることができる。

### 【0030】

本乳化組成物にシリコーン油を含有させる場合、シリコーン油の含有量は、組成物に対して0.1～50.0質量%が好適であり、特に好適には、同0.1～30.0質量%である。このシリコーン油の含有量が、組成物に対して0.1質量%未満であると、シリコーン油を含有させることによる、POE変性シリコーンの溶解性と使用感の向上が認められ難く、同50.0質量%を超えると、乳化組成物に油性感が伴うようになり、水々しい使用感が失われてしまう傾向があり、乳化不良も認められることがある。

### 【0031】

本乳化組成物の製造方法は、最終的に、水中油型の乳化組成物を製造することが可能な方法であれば、特に限定されるものではない。通常は、イオン性水溶性高分子化合物を含む水相に、攪拌下で、疎水性粉末粒子、ポリエーテル変性シリコーン（I）、好適にはシリコーン油を含有する油相を添加することにより、所望する水中油型の本乳化組成物を製造することができる。また、添加成分を全て含有させた混合物に、乳化操作を行うことにより、単一工程で、本乳化組成物を製造することも可能である。

### 【0032】

本乳化組成物においては、水相がイオン性水溶性高分子化合物により増粘され、かつ、油相はポリエーテル変性シリコーン（I）によって、疎水性粉末粒子の溶出成分等のイオン性の要素が水相に移行するのを抑制することが可能である。これにより、イオン性の要素による、水相中のイオン性水溶性高分子化合物の増粘状態への影響が抑制され、本乳化組成物を、経時的に安定化することが可能である。すなわち、本乳化組成物においては、イオン性水溶性高分子化合物による増粘による水々しい感触と疎水性粉末による本来の効果を、経時的な安定性を保

ちつつ、提供することができる。

#### 【0033】

本乳化組成物は、上述したように、微視的には、疎水性粉末粒子、および、ポリエーテル変性シリコーン（I）が、実質的に、内相である油相に含有される（シリコーン油を含有する場合は、シリコーン油も油相に含まれる）、水中油型乳化組成物である。ここで、「実質的に油相に含有される」とは、乳化組成物全体として、上記の成分が、油相中に止まっていると近似できる程度の厳密性で油相に含有されることを意味するものであり、当業者が、外用組成物において、誤差と認める程度に、水相に上記成分が認められる場合を排除しないことを意味している。

#### 【0034】

本乳化組成物は、上述したように、化粧料、医薬品、または、医薬部外品に分類され得る外用組成物〔皮膚（頭皮頭髪を含む）において使用するための組成物〕として用いることが好適である。また、その剤型は、水中油型のエマルションであり、化粧料であれば、乳液、クリーム、ジェル、ミスト、固型化粧料等が例示できる。医薬品または医薬部外品であれば、軟膏、クリーム等が例示できる。

#### 【0035】

本乳化組成物が、外用組成物である場合、外用組成物に含有させることが可能な他の成分を、本発明の効果を決定的に妨げない限度で含有させることができる。

#### 【0036】

例えば、例示以外のイオン溶出を無視することが可能な親水性または疎水性の粉末、界面活性剤、保湿剤、薬剤、紫外線吸収剤、防腐剤、香料等を含有させることができる。特に、薬剤として、美白剤、肌荒れ改善剤、および／または、抗しわ剤を含有させることは、非常に好適である。すなわち、本乳化組成物の油相に含有される疎水性粉末粒子が、白色粉末（例えば、疎水化処理酸化チタン等）である場合において、美白の即効感を提供し得ることを勘案すると、美白化粧料として、非常に好適である。また、上述したように、本乳化組成物の油相に含有される疎水性粉末粒子が、球状粉末粒子である場合には、しわ改善効果や肌荒れ

改善効果の即効感を提供しつつ、しわや肌荒れの長期的な回復を図ることも可能である。

#### 【0037】

美白剤としては、例えば、ビタミンC、ビタミンC誘導体〔ビタミンCリン酸エステル（塩）、ビタミンC-2グルコシド等〕、アルブチン、コウジ酸、エラグ酸、ルシノール等を例示できる。

#### 【0038】

肌荒れ改善剤としては、例えば、 $\beta$ グリチルレチン酸、グリチルリチン酸誘導体(VII)、アラントイン、アズレン、ヒドロコルチゾン(VIII)等の抗炎症剤；トランスキサム酸等のプロテアーゼ阻害剤等を例示できる。

#### 【0039】

抗しわ剤としては、例えば、レチノール、パルミチン酸レチノール、酢酸レチノール等のレチノイド；グリコール酸、乳酸等の $\alpha$ -ヒドロキシ酸等を例示できる。

#### 【0040】

美白剤、肌荒れ改善剤、および／または、抗しわ剤を用いる場合の、本乳化組成物における含有量は、本乳化組成物の剤型、製品形態、用いるこれらの薬剤の具体的な種類等に応じて、所望の効果を発揮可能な範囲内で選択可能であり、特に限定するべきものではない。

#### 【0041】

本乳化組成物の外用組成物としての製品形態としては、例えば、化粧水、乳液、美容液、クリーム、マッサージ化粧料、サンスクリーン化粧料、化粧下地、ファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドウ等を例示可能である。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて、さらに具体的に説明するが、この実施例により、本発明の範囲が限定されるべきものではない。また、本実施例における配合量は、特に断わらない限り、質量%である。

#### 【0043】

〔評価方法〕

後述する試験品が、本発明の効果を発揮するか否かの評価は、下記の方法により行った。

【0044】

(1) 経時的安定性

試験品を、その調製直後と、50℃における長期の静置保管（1カ月間）後に、①粘度変化と②粉末の凝集の有無について確認した。

【0045】

①粘度変化は、試験品の調製直後と、上記の静置保管後に、B型粘度計を用いて、25℃で測定することにより、確認した。

その結果に基づき、下記の基準で評価を行った。

【0046】

○：よい（粘度変化が、50%未満である場合）

△：やや劣る（粘度変化が、50～100%未満である場合）

×：劣る（粘度変化が、100%以上の場合）

【0047】

②粉末の凝集の有無は、目視により行った。

○：粉末の凝集が全く認められない

△：粉末の凝集が、わずかであるが認められる

×：粉末の凝集が、明らかに認められる

【0048】

③ 上記①②の結果に基づき、経時的安定性の総合評価を行った。

○：経時的安定性に優れている（①②とも○）

△：経時的安定性にやや劣る（①②とも△～①②のいずれか一方が○で他方が△）

×：経時的安定性に劣る（①②のうち、一方の評価が×の場合は、他方の評価にかかわらず、経時的安定性に劣ると判断する）

【0049】

(2) 実使用試験



上記の経時的安定性を検討した直後（調製後、1ヵ月経過）の試験品を、女性パネル40名の顔面に塗布し、①みずみずしさ、②ぬめり感のなさ、③べたつきのなさ、④よれのなさ、のそれぞれの項目についての実使用試験を行った。評価は、下記の要領で行った。

【0050】

①みずみずしさ

◎：みずみずしさを感じたパネルが、30～40人である。

○：みずみずしさを感じたパネルが、20～29人である。

△：みずみずしさを感じたパネルが、10～19人である。

×：みずみずしさを感じたパネルが、9人以下である。

【0051】

②ぬめり感のなさ

◎：ぬめり感が認められないと評価したパネルが、30～40人である。

○：ぬめり感が認められないと評価したパネルが、20～29人である。

△：ぬめり感が認められないと評価したパネルが、10～19人である。

×：ぬめり感が認められないと評価したパネルが、9人以下である。

【0052】

③べたつきのなさ

◎：べたつきが認められないと評価したパネルが、30～40人である。

○：べたつきが認められないと評価したパネルが、20～29人である。

△：べたつきが認められないと評価したパネルが、10～19人である。

×：べたつきが認められないと評価したパネルが、9人以下である。

【0053】

④よれのなさ

◎：よれが認められないと評価したパネルが、30～40人である。

○：よれが認められないと評価したパネルが、20～29人である。

△：よれが認められないと評価したパネルが、10～19人である。

×：よれが認められないと評価したパネルが、9人以下である。

【0054】

### (3) 肌色の補正効果の評価

上記(2)の実使用試験を行った際に、各パネルについて、専門判定員が、肌色がきれいに補正されているか否かを判定し、以下の要領で評価を行った。

#### 【0055】

○：肌色がきれいに補正されていると判定されたパネルが、25～40人である。

△：肌色がきれいに補正されていると判定されたパネルが、10～24人である。

×：肌色がきれいに補正されていると判定されたパネルが、9人以下である。

#### 【0056】

### (4) 化粧のりと化粧持ちについての評価

上記(2)(3)の試験の終了直後に、試験品を塗布した箇所の上から、市販のパウダリーファンデーションを、さらに塗布し、このパウダリーファンデーション塗布直後の、①化粧のりと、②塗布3時間後の化粧もちについて、ビデオマイクロスコープ(キーエンス社製)による視感判定を行い、下記の要領で評価を行った。

#### 【0057】

#### ①化粧のり

○：化粧のりが良いと判定されたパネルが、25～40人である。

△：化粧のりが良いと判定されたパネルが、10～24人である。

×：化粧のりが良いと判定されたパネルが、9人以下である。

#### 【0058】

#### ②化粧持ち

○：化粧持ちが良いと判定されたパネルが、25～40人である。

△：化粧持ちが良いと判定されたパネルが、10～24人である。

×：化粧持ちが良いと判定されたパネルが、9人以下である。

#### 【0059】

#### 〔試験品の調製〕

試験品(エッセンス：実施例1～5・比較例1～7)を、第1表(実施例)と

第2表(1)(2)(比較例)に示す処方で調製した。調製は、配合成分1～8と19～23を混合して溶解したものに、9～18を混合して均一分散させたものを添加して、攪拌機により分散させることにより行った。なお、疎水化处理粉末は、常法による、アルキル変性シリコーン処理(1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンに、粉末粒子を接触後、テトラデセンを付加した)を行うことにより得られた粉末であり、「未処理」とは、この疎水化处理を行っていない粉末である(親水性である)ことを意味している。

#### 【0060】

また、ポリエーテル変性シリコーン1は、上述したポリエーテル変性シリコーン(I)において、RとA<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>がメチル基であり、A<sup>3</sup>が、メチル基またはポリオキシアルキレン基R'であり(ポリエーテル含有率は、約20質量%である)、ポリオキシアルキレン基R'の、mが50～60、nが3、aが0、bが9である、低分子量(MW6000程度)の、ジメチルポリシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体である。

#### 【0061】

ポリエーテル変性シリコーン2は、ポリエーテル変性シリコーン(I)において、RとA<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>がメチル基であり、A<sup>3</sup>が、メチル基またはポリオキシアルキレン基R'であり(ポリエーテル含有率は、約45質量%である)、ポリオキシアルキレン基R'の、mが400、nが10、aが24、bが24である、高分子量(MW55000程度)の、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体である。

#### 【0062】

また、表中の配合量は、試験品全体に対する質量%であり、「-」は、配合していない(0質量%)であることを意味するものである。

#### 【0063】

第 1 表

実施例番号					
配合成分	1	2	3	4	5

1. アクリル酸／

アクリル酸アルキルコポリマー	0.1	—	—	0.05	—
2. カルボキシビニルポリマー	0.1	0.2	0.01	0.15	0.05
3. キサンタンガム	—	—	—	—	—
4. ヒドロキシエチルセルロース	—	—	—	0.1	—
5. 寒天	—	—	—	—	—
6. ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
7. グリセリン	15.0	3.0	10.0	—	3.0
8. エタノール	5.0	10.0	—	4.0	10.0
9. 未処理酸化チタン粉末	—	—	—	—	—
10. 未処理酸化鉄粉末	—	—	—	—	—
11. 未処理雲母チタン顔料	—	—	—	—	—
12. 疎水化酸化チタン粉末	—	1.0	0.5	2.0	8.0
13. 疎水化酸化鉄粉末	—	—	—	0.2	2.0
14. 疎水化雲母チタン顔料	1.5	—	0.5	—	—
15. メチルポリシロキサン	5.0	10.0	2.0	5.0	30.0
16. オクタメチル シクロテトラシロキサン	5.0	—	8.0	5.0	—
17. ポリエーテル変性シリコーン 1	—	—	—	—	—
18. ポリエーテル変性シリコーン 2	2.0	0.5	3.0	1.0	0.05
19. POE硬化ヒマシ油	—	1.0	0.5	—	—
20. 水酸化カリウム (1% 水溶液)	8.0	8.0	2.0	8.0	8.0
21. 酸化防止剤	適量	適量	適量	適量	適量
22. 防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量
23. 精製水	残量	残量	残量	残量	残量

【0064】

第 2 表 (1)

配合成分	比較例番号				
	1	2	3	4	5
1. アクリル酸／					
アクリル酸アルキルコポリマー	0.1	—	—	—	—
2. カルボキシビニルポリマー	0.1	0.2	0.05	—	—
3. キサンタンガム	—	—	—	1.5	—
4. ヒドロキシエチルセルロース	—	—	—	—	2.0
5. 寒天	—	—	—	—	—
6. ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
7. グリセリン	15.0	3.0	10.0	3.0	15.0
8. エタノール	5.0	10.0	—	10.0	7.0
9. 未処理酸化チタン粉末	—	1.0	—	—	—
10. 未処理酸化鉄粉末	—	0.2	—	—	—
11. 未処理雲母チタン顔料	—	0.5	—	—	—
12. 疎水化酸化チタン粉末	—	—	0.5	1.0	1.0
13. 疎水化酸化鉄粉末	—	—	—	—	—
14. 疎水化雲母チタン顔料	—	—	0.5	—	—
15. メチルポリシロキサン	5.0	10.0	2.0	10.0	10.0
16. オクタメチル					
シクロテトラシロキサン	5.0	—	8.0	8.0	20.0
17. ポリエーテル変性シリコーン 1	—	—	—	—	—
18. ポリエーテル変性シリコーン 2	2.0	0.5	—	1.0	1.0
19. POE硬化ヒマシ油	—	1.0	0.5	1.0	—
20. 水酸化カリウム (1% 水溶液)	8.0	8.0	2.0	—	—
21. 酸化防止剤	適量	適量	適量	適量	適量
22. 防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量
23. 精製水	残量	残量	残量	残量	残量

【0065】

第 2 表 (2)

配合成分	比較例番号	
	6	7
1. アクリル酸／		
アクリル酸アルキルコポリマー	0.05	—
2. カルボキシビニルポリマー	0.15	—
3. キサンタンガム	—	—
4. ヒドロキシエチルセルロース	0.1	—
5. 寒天	—	3.0
6. ブチレングリコール	5.0	5.0
7. グリセリン	—	0.5
8. エタノール	4.0	3.0
9. 未処理酸化チタン粉末	—	—
10. 未処理酸化鉄粉末	—	—
11. 未処理雲母チタン顔料	—	—
12. 疎水化酸化チタン粉末	2.0	1.0
13. 疎水化酸化鉄粉末	0.2	—
14. 疎水化雲母チタン顔料	—	—
15. メチルポリシロキサン	5.0	10.0
16. オクタメチル		
シクロテトラシロキサン	5.0	1.0
17. ポリエーテル変性シリコーン 1	1.0	—
18. ポリエーテル変性シリコーン 2	—	1.0
19. POE 硬化ヒマシ油	—	—
20. 水酸化カリウム (1% 水溶液)	8.0	8.0

21. 酸化防止剤	適量	適量
22. 防腐剤	適量	適量
23. 精製水	残量	残量

---

【0066】

〔試験の結果〕

上記の処方の試験品（エッセンス：実施例1～5、比較例1～7）について得られた結果を、第3表に示す。

【0067】

【表1】

第 3 表

	評価水準	実施例					比較例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
みずみずしさ	x~◎	○	○	◎	○	◎	○	○	◎	x	x	○	△
ぬめり感のなさ	x~◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	x	x	○	△
べたつき	x~◎	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	x	x	○	△
よれのなさ	x~◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	x	○	x
肌色補正効果	x~○	○	○	○	○	○	x	△	○	○	○	○	○
化粧のり	x~○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	x	○	○
安定性	x~○	○	○	○	○	○	○	x	x	△	△	x	△

【0068】

以上得られた結果より、特に、各必須の配合成分の配合量が、好適範囲にある場合は、経時的安定性を保ちながら、みずみずしさ等についての実使用試験の結果も良好であり、さらに、主に粉末粒子に依存する機能である肌色補正効果の評価も良好であった。また、この場合は、化粧下地的に用いた場合の、化粧のりや化粧持ちも良好であった。これに対して、粉末粒子を配合しない比較例1は、当



然、粉末粒子に依存する肌色補正効果が悪く、化粧下地的に用いた場合の化粧のりや化粧持ちも悪かった。粉末粒子が親水性である比較例 2 は、若干の肌色補正効果は得られたものの、経時的安定性に劣っていた。ポリエーテル変性シリコーンを配合しない比較例 3 は、経時的安定性に劣っていた。イオン性水溶性高分子化合物を配合せず、代わりに、キサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース等の増粘剤を配合した比較例 4, 5 は、実使用試験の評価が劣っていた。また、ポリエーテル変性シリコーン (I) における結合数  $m$  が、好適範囲内よりも小さい、ポリエーテル変性シリコーン 1 を用いた比較例 6 は、経時的安定性に問題が認められた。また、イオン性高分子を配合せずに寒天を用いた比較例 7 は、経時的安定性にやや劣り、よれが認められ、化粧のりに劣っていた。

### 【 0 0 6 9 】

以下、本乳化組成物の処方例を、実施例として記載する。これらの実施例の本乳化組成物は、経時的安定性を有しながら、実使用試験と疎水性粉末の機能に依存する評価において良好であった。なお、下記の実施例における疎水化処理粉末は、常法により、アルキル変性シリコーン処理を行うことにより得られた粉末である。

### 【 0 0 7 0 】

#### 〔実施例 6〕 乳液

配合成分	配合量 (質量%)
1. アクリル酸／アクリル酸アルキルコポリマー	0. 0 8
2. カルボキシビニルポリマー	0. 5
3. スクワラン	1. 0
4. デカメチルペンタシロキサン	1 0. 0
5. メチルポリシロキサン	1. 5
6. ポリエーテル変性シリコーン 2	1. 0
7. 疎水化処理酸化チタン粉末	0. 8
8. メトキシケイ皮酸オクチル	1. 0
9. グリセリン	5. 0
10. 1,3-ブチレングリコール	8. 0

11. ビタミンC-2グルコシド	5. 0
12. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	10. 0
13. エタノール	2. 0
14. 酸化防止剤	適 量
15. 防腐剤	適 量
16. 精製水	残 量

<製造方法>

1、2、9～16を、混合して溶解したものに、3～8を均一分散させたものを添加し、攪拌し、均一に分散を行い、乳液を得た。

【0071】

〔実施例7〕 クリーム

配合成分

配合量 (質量%)

1. カルボキシビニルポリマー	0. 8
2. ステアリルアルコール	1. 0
3. 固形パラフィン	1. 0
4. ワセリン	1. 0
5. メチルフェニルポリシロキサン	3. 0
6. ポリエーテル変性シリコーン2	3. 0
7. 疎水化処理酸化チタン粉末	5. 0
8. ホホバ油	2. 0
9. テトラオクタン酸ペンタエリスリチル	5. 0
10. POE(25) セチルアルコールエーテル	1. 0
11. モノステアリン酸グリセリン	0. 8
12. グリセリン	3. 0
13. 1,3-ブチレングリコール	3. 0
14. 酢酸レチノール	0. 2
15. デキストリン	1. 2
16. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	2. 0
17. エタノール	10. 0

18. エデト酸 3 ナトリウム	0. 1
19. 防腐剤	適 量
20. 精製水	残 量

<製造方法>

2～4、8～11、14、15を加熱混合したもの、および、5～7を混合したものを、1、12、13、16～20を混合したものに添加し、攪拌混合の後、冷却してクリームを得た。

【0072】

〔実施例 8〕 ジェル

配合成分	配合量 (質量%)
1. アクリル酸／アクリル酸アルキルコポリマー	0. 1
2. カルボキシビニルポリマー	0. 1
3. オクタメチルシクロテトラシロキサン	8. 0
4. ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマー	2. 0
5. ポリエーテル変性シリコーン 2	2. 0
6. 疎水化処理酸化チタン粉末 (粒径: 400nm)	0. 3
7. グリセリン	2. 0
8. 1,3-ブチレングリコール	5. 0
9. アルブチン	5. 0
10. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	3. 0
11. 緩衝剤	適 量
12. 防腐剤	適 量
13. 精製水	残 量

<製造方法>

1、2、7～13を混合して溶解したものに、3～6を均一分散させたものを添加し、攪拌し、均一に分散を行い、ジェルを得た。

【0073】

〔実施例 9〕 日焼け止め化粧料

配合成分	配合量 (質量%)
------	-----------

1. カルボキシビニルポリマー	0. 2
2. キサンタンガム	0. 1
3. オクタメチルシクロテトラシロキサン	20. 0
4. ジメチルシリコン	7. 0
5. フェニルメチルシリコン	2. 0
6. ポリエーテル変性シリコーン 2	2. 0
7. 疎水化処理酸化チタン粉末 (粒径: 50 nm)	5. 0
8. 疎水化処理酸化亜鉛粉末	5. 0
9. メトキシケイ皮酸オクチル	5. 0
10. ブチルメトキシベンゾイルメタン	2. 0
11. ポリオキシエチレン (60) 硬化ヒマシ油	1. 0
12. 1,3-ブチレングリコール	6. 0
13. グリチルリチン酸ジカリウム	0. 1
14. 無水ケイ酸	2. 0
15. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	1. 0
16. エタノール	10. 0
17. 防腐剤	適 量
18. 精製水	残 量

<製造方法>

1、2、11～18を混合して溶解したものに、3～10を均一分散させたものを添加し、攪拌し、均一に分散を行い、日焼け止め化粧料を得た。

【0074】

〔実施例10〕 化粧下地

配合成分

配合量 (質量%)

1. カルボキシビニルポリマー	0. 2
2. キサンタンガム	0. 1
3. オクタメチルシクロテトラシロキサン	6. 0
4. ジメチルシリコン	6. 0
5. トリオクタノイン	3. 0

6. ミネラルオイル	2. 0
7. ポリエーテル変性シリコーン2	2. 0
8. 疎水化処理酸化チタン粉末	1. 5
9. 疎水化処理酸化鉄粉末	0. 1
10. 1,3-ブチレングリコール	6. 0
11. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	20. 0
12. エタノール	6. 0
13. 防腐剤	適 量
14. 精製水	残 量

<製造方法>

1、2、10～14を混合して溶解したものに、3～9を均一分散させたものを添加し、攪拌し、均一に分散を行い、化粧下地を得た。

【0075】

〔実施例11〕 リキッドファンデーション

配合成分	配合量 (質量%)
1. カルボキシビニルポリマー	0. 1
2. ステアリルアルコール	1. 0
3. オクタン酸セチル	5. 0
4. ステアリン酸	0. 8
5. メチルポリシロキサン	5. 0
6. オクタメチルシクロテトラシロキサン	2. 0
7. ポリエーテル変性シリコーン2	4. 0
8. 疎水化処理酸化チタン粉末	4. 0
9. 疎水化処理酸化鉄粉末	0. 5
10. 1, 3-ブチレングリコール	6. 0
11. POEアルキルエーテル	1. 0
12. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	3. 0
13. エタノール	6. 0
14. 防腐剤	適 量

# 15. 精製水

残 量

## <製造方法>

1、10～15を混合して溶解したものに、2～9を均一分散させたものを添加し、攪拌し、均一に分散を行い、攪拌機で混合して、リキッドファンデーションを得た。

## 【0076】

### 〔実施例12〕 2層化粧水

配合成分	配合量（質量％）
1. カルボキシビニルポリマー	0.01
2. ポリアクリル酸ナトリウム	0.01
3. ジメチルシリコン	0.8
4. ポリエーテル変性シリコーン2	0.03
5. 疎水化処理酸化チタン粉末	0.3
6. ポリメタクリル酸メチル粉末（PMMA粉末）	2.0
7. PEG／PPGコポリマー	0.5
8. ジプロピレングリコール	7.0
9. トラネキサム酸	3.0
10. エタノール	8.0
11. 防腐剤	適 量
12. 精製水	残 量

## <製造方法>

1、2、7～12を混合して溶解したものに、3～6を均一分散させたものを添加し、攪拌して、均一に分散を行い、2層化粧水を得た。

## 【0077】

### 【発明の効果】

本発明により、経時的に安定に、イオン性水溶性高分子化合物による増粘本来の水々しい感触と、疎水性粉末粒子による効果を発揮させることが可能な、疎水性粉末粒子を含有する水中油型乳化組成物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粉末粒子を添加するイオン性水溶性高分子化合物を用いた水中油型乳化組成物において、経時的に安定に、イオン性水溶性高分子化合物による増粘本来の水々しい感触と、粉末粒子本来の効果を発揮させるための手段を提供すること。

【解決手段】 疎水性粉末粒子、式（I）で表されるポリエーテル変性シリコーン、および、イオン性水溶性高分子化合物を含有する、水中油型乳化組成物を提供することにより、上記の課題を解決し得ることを見出した。

【選択図】 なし

特願 2002-206448

出願人履歴情報

識別番号

[000001959]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区銀座7丁目5番5号

氏 名

株式会社資生堂

2. 変更年月日

2003年 5月15日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都中央区銀座7丁目5番5号

氏 名

株式会社資生堂